

525,444

10/525444  
Rec'd PCT/PTO 24 FEB 2005

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/024805 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 7/10,  
3/28, G02B 1/12

[DE/DE]; Vor dem Obertore 14, 07751 Kunitz (DE). KAISER, Norbert [DE/DE]; Am Katzenstein 1, 07745 Jena (DE). MUNZERT, Peter [DE/DE]; Sonnenbergstrasse 2, 07745 Jena (DE). SCHELER, Michael [DE/DE]; Am Hang 1, 07743 Jena (DE). UHLIG, Hein [DE/DE]; Werner-Seelenbinder Strasse 8, 07747 Jena (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007583

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;  
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Juli 2003 (14.07.2003)(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(30) Angaben zur Priorität:  
102 41 708.3 9. September 2002 (09.09.2002) DEVeröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686  
München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHULZ, Ulrike**WO 2004/024805 A1**

(54) Title: METHOD FOR REDUCING BOUNDARY SURFACE REFLECTION OF PLASTIC SUBSTRATES AND SUBSTRATE MODIFIED IN SUCH A MANNER AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DER GRENZFLÄCHENREFLEXION VON KUNSTSTOFFSUBST-RATEN SOWIE DERART MODIFIZIERTES SUBSTRAT UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for reducing the boundary surface reflection of polymer substrates by ionic bombardment, whereby at least one substrate surface is modified by means of an argon/oxygen plasma and a refractive index gradient layer is formed.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Polymersubstraten mittels Ionenbeschuss, bei dem mindestens eine Substratoberfläche mittels eines Argon/Sauerstoff-Plasmas unter Ausbildung einer Brechzahlgradientenschicht modifiziert wird.

Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion  
von Kunststoffsubstraten sowie derart modifiziertes  
Substrat und dessen Verwendung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Polymersubstraten mittels Ionenbeschuß. Hierbei wird die Oberfläche des Substrates unter Ausbildung einer Brechzahlgradientenschicht modifiziert. Die Erfindung betrifft ebenso 10 ein nach diesem Verfahren modifiziertes Substrat. Verwendung findet das Verfahren bei der Oberflächen-entspiegelung von Optikelementen.

15 Optische Komponenten aus transparenten Kunststoffen finden eine immer größere Bedeutung. Die Funktionalität dieser Optiken kann durch eine Reduzierung der Oberflächenreflexionen wesentlich verbessert werden. Für die Entspiegelung von PMMA-Oberflächen sind bislang Entspiegelungsschichten, z. B. aus 20 DE 43 25 011 und US 6,177,131 sowie Antireflexschich-

tensysteme, z. B. WO 97/48992 und EP 698 798 bekannt. Hierbei handelt es sich um Schichtsysteme aus mindestens einem weiteren Material, die auf das Substrat aufgebracht werden.

5

Eine weitere Alternative besteht darin, auf der Oberfläche Mikrostrukturen, z. B. Mottenaugenstrukturen aufzubringen. Diese Methoden sind aus A. Gombert, W. Glaubitt, Thin Solid Films 351 (1999) 73-78 und D. L. Brundrett, E. N. Glytsis, T. K. Gaylord, Applied Optics 16 (1994) 2695-2706 bekannt.

10

Alle hier beschriebenen Verfahren sind sehr aufwendig bezüglich der Herstellung reproduzierbarer Schichtdicken, der Haftung der aufgedampfter Schichten auf der PMMA-Oberfläche und der Präzision der Mikrostrukturen, um eine gute Entspiegelungswirkung zu erreichen. Insbesondere können Interferenzschichten zur Entspiegelung stets nur für einen schmalen Lichteinfallswinkelbereich optimiert werden. Bei größeren Einfallswinkeln und außerhalb des meist auf den visuellen Spektralbereich begrenzten Wellenlängenbereiches entstehen meist erhöhte Restreflexionen. Somit ist die Entspiegelung von stark gekrümmten Linsen und von optischen Elementen mit Oberflächenstrukturen nur unzureichend gelöst.

20

25

Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion bereitzustellen, mit dem Polymersubstrate auf einfache und damit kostengünstige Weise entspiegelt werden können. Gleichzeitig sollen derart hergestellte Substrate eine hohe Effizienz hinsichtlich der Transmissionsrate in einem sehr breiten Spektralbereich und weitestgehend unabhängig von Oberflächenstrukturen zeigen.

30

35

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und die hierüber hergestellten Substrate mit den Merkmalen des Anspruchs 10 gelöst.

5 Die Verwendung des Verfahrens wird in Anspruch 13 beschrieben. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

10 Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenreflexion von Polymersubstraten mittels Ionenbeschuß bereitgestellt. Bei diesem Verfahren wird mindestens eine Substratoberfläche mittels eines Argon/Sauerstoff-Plasmas unter Ausbildung einer Gradientenschicht, wobei sich der Gradient auf die Brechzahl bezieht, modifiziert. Eine Möglichkeit der Entspiegelung von Oberflächen von Polymersubstraten ist es, eine Brechzahlgradientenschicht aufzubringen oder zu erzeugen. Überraschenderweise konnte gezeigt werden, daß bei bestimmten Polymeren ein derartiger Brechzahlgradient durch einen geeigneten Plasmaätzvorgang ermöglicht wird, der eine graduell zur Grenzfläche immer locker werdende Oberflächenschicht bewirkt. Durch die Zugabe von Sauerstoff zu dem Argonplasma einer Plasmaionenquelle wird die Ätzcharakteristik stark beeinflußt.

15

20

25

30 Vorzugsweise wird mit dem Verfahren eine Reduzierung der Grenzflächenreflexion auf weniger als 2 %, bevorzugt weniger als 1,5 % im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 1100 nm bzw. weniger als 1% im Wellenlängenbereich zwischen 420 nm und 860 nm erreicht.

35 Entscheidende Parameter bei der Verfahrensführung sind die Behandlungszeit sowie die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen. Diese beiden Parameter beeinflussen die Schichtdicke der Gradienten-

schicht, wobei eine bestimmte Mindestdicke der Gradientenschicht notwendig ist, um die Reflexion der Grenzfläche des Polymersubstrats derart zu reduzieren. Wird eine bestimmte Modifizierungstiefe unterschritten, z. B. bei zu geringer Ionenenergie oder zu kurzer Behandlungszeit, nimmt die Reflexion im langwelligen Bereich des Spektrums stark zu. Eine Entspiegelungswirkung im kurzweligen Bereich ist dagegen hier auch mit geringen Schichtdicken der Gradientenschicht erreichbar.

Die Modifizierung erfolgt durch Beschuß der Substratoberfläche mit energiereichen Ionen, welche mittels einer Plasma-Ionenquelle erzeugt werden.

Hinsichtlich der Plasmabehandlung kommen dabei alle aus dem Stand der Technik bekannten Standardprozesse der Beschichtungstechnik in Frage, solange sie eine entsprechende Charakteristik bezüglich der Art des Plasmas sowie der Ionenenergien aufweisen.

Vorzugsweise wird die Plasmabehandlung mit einem mit Sauerstoff versetzten DC-Argonplasma durchgeführt. Die Energie der beim Ionenbeschuß auf das Substrat auftreffenden Ionen liegt bevorzugt zwischen 100 eV und 150 eV, besonders bevorzugt zwischen 120 eV und 140 eV. Die Behandlungszeit beträgt dabei vorzugsweise 200 bis 400 s, besonders bevorzugt zwischen 250 und 350 s.

Vorzugsweise wird das verwendete Plasma mit mindestens 30 sccm Sauerstoff betrieben. Der Ionenbeschuß wird dabei im Vakuum durchgeführt, wobei ein Druck von etwa  $3 \times 10^{-4}$  mbar bevorzugt ist.

Als Polymersubstrate werden vorzugsweise Polymethyl-

methacrylat (PMMA) oder Methylmethacrylat-haltige Polymere, zu denen sowohl Co-Polymeren als auch Blends zählen, eingesetzt. Ebenso ist es möglich als Polymersubstrat Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39) einzusetzen.

5

10

Wird als Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt, wird beim Ionenbeschuß eine Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen zwischen 100 eV und 160 eV, bevorzugt zwischen 120 und 140 eV gewählt und die Dauer des Ionenbeschusses beträgt zwischen 200 und 400 s, bevorzugt zwischen 250 und 350 s.

15

Wird als Polymer Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39) verwendet, wird beim Ionenbeschuß eine Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen von mindestens 120 eV, bevorzugt 150 eV gewählt, wobei die Dauer des Ionenbeschusses mindestens 500 s beträgt.

20

25

Gegenüber dem Stand der Technik weist das Verfahren den Vorteil auf, daß die gesamte Prozeßdauer im Vergleich zu einer Beschichtung wesentlich kürzer ist. Gleichzeitig ist die Entspiegelungswirkung gegenüber aufgedampften Antireflexschichtsystemen erheblich breitbandiger und stabiler bezüglich der Reproduzierbarkeit. Im Hinblick auf die Mikrostrukturierung von Kunststoffen durch Prägeverfahren sind bei der Plasmabehandlung auch gekrümmte Flächen oder Fresnelstrukturen problemlos und ohne zusätzlichen Aufwand zu entspiegeln.

30

Erfindungsgemäß werden ebenso die nach dem Verfahren hergestellten Substrate bereitgestellt. Diese weisen vorzugsweise an der Oberfläche eine auf < 2 %, bevorzugt auf < 1,5 % reduzierte Grenzflächenreflexion im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1100 nm auf.

Die Dicke derartiger Gradientenschichten muß mindestens 230 nm betragen, um die zuvor beschriebene Reduzierung der Grenzflächenreflexion zu gewährleisten.

5 Verwendung findet das Verfahren für Oberflächenentspiegelung beliebiger Massenbauteile aus polymeren Ausgangsmaterialien, da der Prozeß im Vergleich mit den üblichen Entspiegelungsverfahren sehr schnell, einfach und kostengünstig ist. Als beispielhafte Anwendungsfelder seien hier die Reflexminimierung auf der Innenseite von Handy-Displayabdeckung, die Entspiegelung von Fresnel-Linsen oder anderen, durch komplizierte Geometrien schwierig zu beschichtende oder zu strukturierende Optikelemente, die durch ihre Einbaurage nicht mechanischen Einwirkungen ausgesetzt sind.

10

Fig. 1 zeigt ein Transmissionsspektrum einer PMMA-Scheibe vor und nach der Plasmabehandlung.

20 Fig. 2 zeigt die Simulation eines Transmissionsspektrums einer Gradientenschicht mit einer Schichtdicke von 230 nm.

25 Fig. 3 zeigt ein Transmissionsspektrum einer CR39-Scheibe nach der Plasmabehandlung.

In Fig. 1 ist die spektrale Transmission einer PMMA-Scheibe vor und nach APS-Plasmabehandlung mit der Plasmaionenquelle der Vakuumbedampfungsanlage APS 904 (Leybold-Optics) dargestellt. Als Verfahrensparameter wurden 30 sccm Sauerstoff bei einer angelegten BIAS-Spannung von 120 V und einer Behandlungszeit von 300 s eingestellt. Die beidseitig entspiegelte Probe erreicht eine Transmission von mindestens 97 % über einen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1100 nm, min-

30

35

destens 98 % von 420 nm bis 860 nm und mindestens 99 % von 490 nm bis 700 nm. Die Reproduzierbarkeit der Entspiegelung ist im Vergleich mit aufgedampften Antireflexschichtsystemen sehr gut.

5

In Fig. 2 ist das Transmissionsspektrum einer unbeschalteten PMMA-Scheibe (1) sowie einer einseitig oberflächenbehandelten PMMA-Scheibe (2) dargestellt. Gleichzeitig ist in dieser Figur ein mittels einer Simulationsrechnung ermitteltes Transmissionsspektrum einer Gradientenschicht mit 230 nm Dicke (3) dargestellt. Hierdurch wird verdeutlicht, dass die Schichtdicke der Gradientenschicht mindestens 230 nm betragen sollte um hohe Reduzierung der Grenzflächenreflexion zu erreichen.

10

15

In Fig. 3 ist das Transmissionsspektrum einer CR39-Scheibe vor und nach APF-Plasmabehandlung mit der Plasmaionenquelle APS 904 (Leybold-Optics) dargestellt. Die mittlere Transmissionszunahme einer einseitig entspiegelten Probe im Wellenlängenbereich von 450 nm - 800 nm beträgt etwa 2,8% gegenüber der unbeschalteten Scheibe.

25

#### Beispiel 1

30

35

Aufgrund seiner ausgezeichneten optischen Eigenschaften und des günstigen Verhaltens bei der Formgebung im Spritzgießprozess ist Polymethylmethacrylat (PMMA) besser als alle anderen bekannten Kunststoffe für präzisionsoptische Anwendungen geeignet. Die Funktionalität der Optiken kann durch eine Entspiegelung der Oberflächen wesentlich verbessert werden, z.B. kann die Transmission für sichtbares Licht bis auf 99% gesteigert werden. Die zu einer Entspiegelung der PMMA-

Oberfläche führende Plasmabehandlung wird mittels der Plasmaionenquelle der Vakuumbedampfungsanlage APS 904 (Leybold-Optics) durchgeführt.

5 Spritzgegossene Proben aus PMMA werden unmittelbar nach der Herstellung in die Anlage eingebaut. Es wird auf  $7 \text{ bis } 8 \cdot 10^{-6}$  mbar gepumpt. Um einen Entspiegelungseffekt zu erzielen muß dem DC-Argonplasma der APS-Quelle mindestens 30 sccm Sauerstoff zugelassen werden, wodurch der Druck während der Plasmabehandlung etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar beträgt. Bei geringeren Sauerstoffgehalten nimmt die Qualität der Entspiegelung stark ab. Die Energie der auf die Substrate auftreffenden Ionen sollte, um eine reproduzierbar gute Entspiegelungswirkung zu erreichen, mindestens 120 eV betragen. An der Anlage ist dies durch das Einstellen einer BIAS-Spannung von mind. 120 V möglich. Eine Erhöhung der BIAS-Spannung auf 150 V bringt keine weitere Reduzierung der Reflexion. Wird eine Behandlungszeit von 300 s deutlich unterschritten, verschlechtert sich der Entspiegelungseffekt, eine Erhöhung der Behandlungsdauer über 300 s bringt keine weitere Verbesserung der Entspiegelung. Behandlungszeiten über 400 s bei 120 V BIAS bewirken starke  
10 15 20 25 Streuverluste im kurzwelligen Spektralbereich.

### Beispiel 2

Poly-diethylenglycol-bis-allylcarbonat (CR39) ist ein  
30 duroplastischer vernetzter Kunststoff, der hauptsächlich für Brillengläser verwendet wird. Die zu einer Entspiegelung führende Plasmabehandlung wird mittels der Plasmaionenquelle der Vakuumbedampfungsanlage APS 904 (Leybold-Optics) durchgeführt. Nach Einbau der Proben in die Beschichtungsanlage in einem Abstand  
35 von ca. 70 cm von der Ionenquelle mindestens in einen

Druckbereich von  $10^{-5}$  mbar gepumpt. Ein Entspiegelungseffekt wird schon erzielt, wenn die APS-Quelle mindestens 500 s mit reinem Argon und einer Bias-Spannung von 150 V (maximale Energie der Ar-Ionen 150eV) betrieben wird. Der Entspiegelungseffekt wird besser, wenn die Behandlungszeit bis auf maximal 1000 s verlängert wird. Bei Verwendung einer Mischung von 1:1 bis 2:1 Sauerstoff/Argon wird der Entspiegelungseffekt schon nach wesentlich kürzerer Behandlungszeit erzielt. Die Energie der auf die Substrate auftreffenden Ionen muss, um eine reproduzierbar gute Entspiegelungswirkung zu erreichen, mindestens 120 eV betragen. Eine sehr gute Entspiegelungswirkung wird bei einer Behandlungszeit von 500 s und einer 2:1 Mischung Sauerstoff/Argon bei einem Druck in der Anlage von  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar und einer Ionenergie von 150 eV erhalten. Die mittlere Transmissionszunahme einer einseitig entspiegelten Probe im Wellenlängenbereich von 450 nm bis 800 nm, beträgt dann 2.8%.

**Patentansprüche**

- 5        1. Verfahren zur Reduzierung der Grenzflächenrefle-  
xion von Polymersubstraten mittels Ionenbeschuß,  
bei dem mindestens eine Substratoberfläche mit-  
tels eines Argon/Sauerstoff-Plasmas unter Aus-  
bildung einer Brechzahlgradientenschicht modifi-  
ziert wird.
- 10
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Verfahren  
15        eine Reduzierung der Grenzflächenreflexion auf  
weniger als 2 % im Wellenlängenbereich zwischen  
400 nm und 1100 nm durchgeführt wird.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehen-  
den Ansprüche,
- 20        dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Verfahren  
eine Reduzierung der Grenzflächenreflexion auf  
weniger als 1,5 % im Wellenlängenbereich zwi-  
schen 420 nm und 860 nm erreicht wird.
- 25        4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehen-  
den Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung  
30        durch den Beschuß mit energiereichen Ionen er-  
folgt, welche mittels einer Plasma-Ionenquelle  
erzeugt werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehen-  
den Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die beim Ionenbe-  
schuß auf das Substrat auftreffenden Ionen eine  
Energie zwischen 100 eV und 160 eV, bevorzugt  
zwischen 120 und 140 eV aufweisen.

10. 6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehen-  
den Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Dauer des Io-  
nenbeschusses zwischen 200 und 600 s, bevorzugt  
zwischen 250 und 350 s beträgt.

15

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehen-  
den Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Plasma-  
Ionenquelle mit mindestens 30 sccm Sauerstoff  
betrieben wird.

20. 8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehen-  
den Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenbeschuß  
bei einem Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar durchge-  
führt wird.

25

9. Verfahren nach mindesten einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß als Polymersubstrate  
5 Polymethylmethacrylate (PMMA), methylmethacrylat-haltige Polymere oder Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39) verwendet werden.

10. 10. Verfahren nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Poly-  
methylmethacrylat (PMMA) verwendet wird, die  
beim Ionenbeschuß auf das Substrat auftreffenden  
Ionen eine Energie zwischen 100 eV und 160 eV,  
bevorzugt zwischen 120 und 140 eV aufweisen und  
15 die Dauer des Ionenbeschusses zwischen 200 und  
400 s, bevorzugt zwischen 250 und 350 s beträgt.

11. 20. Verfahren nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Diethyl-  
lenglycolbisallylcarbonat (CR39) verwendet wird,  
die beim Ionenbeschuß auf das Substrat auftref-  
fenden Ionen eine Energie von mindestens 120 eV,  
bevorzugt 150 eV aufweisen und die Dauer des Io-  
nenbeschusses mindestens 500 s beträgt.

25

12. 30. Oberflächenmodifiziertes Substrat aus einem Po-  
lymer, insbesondere Polymethylmethacrylat  
(PMMA), methylmethacrylat-haltige Polymere oder  
Diethylenglycolbisallylcarbonat (CR39), behan-  
delt mit dem Verfahren nach mindestens einem der  
vorhergehenden Ansprüche.

13. Oberflächenmodifiziertes Substrat nach Anspruch  
10,

dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens ein  
5 Substratoberfläche eine auf weniger als 2 % re-  
duzierte Grenzflächenreflexion im Wellenlängen-  
bereich zwischen 400 und 1100 nm aufweist.

14. Oberflächenmodifiziertes Substrat nach mindes-  
10 tens einem der Ansprüche 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke  
der Gradientenschicht mindestens 230 nm beträgt

15. 15. Verwendung des Verfahrens nach mindestens einem  
der Ansprüche 1 bis 9 zur Reflexminderung von  
Optikelementen, z.B. Fresnellinsen.

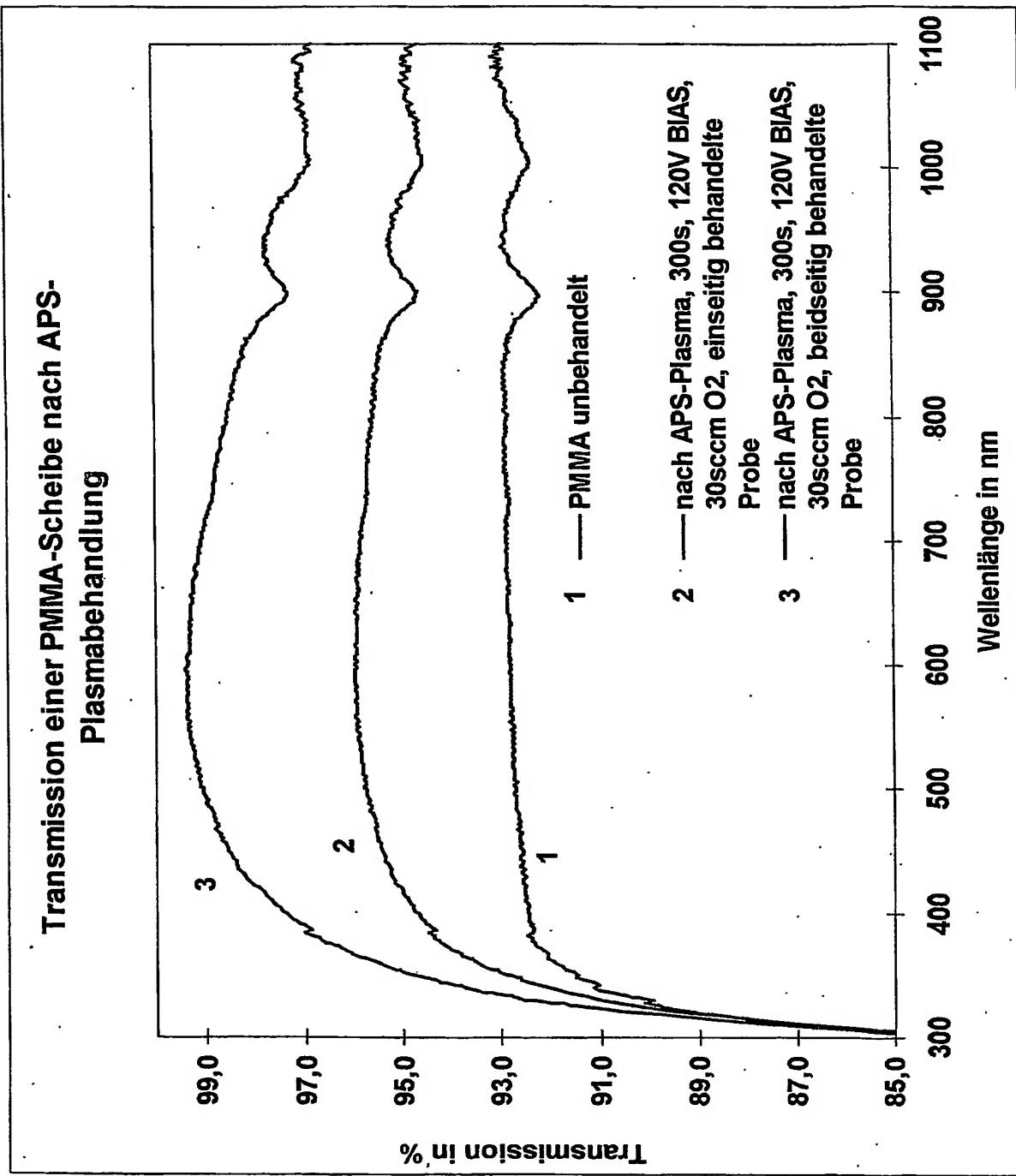


FIG. 1

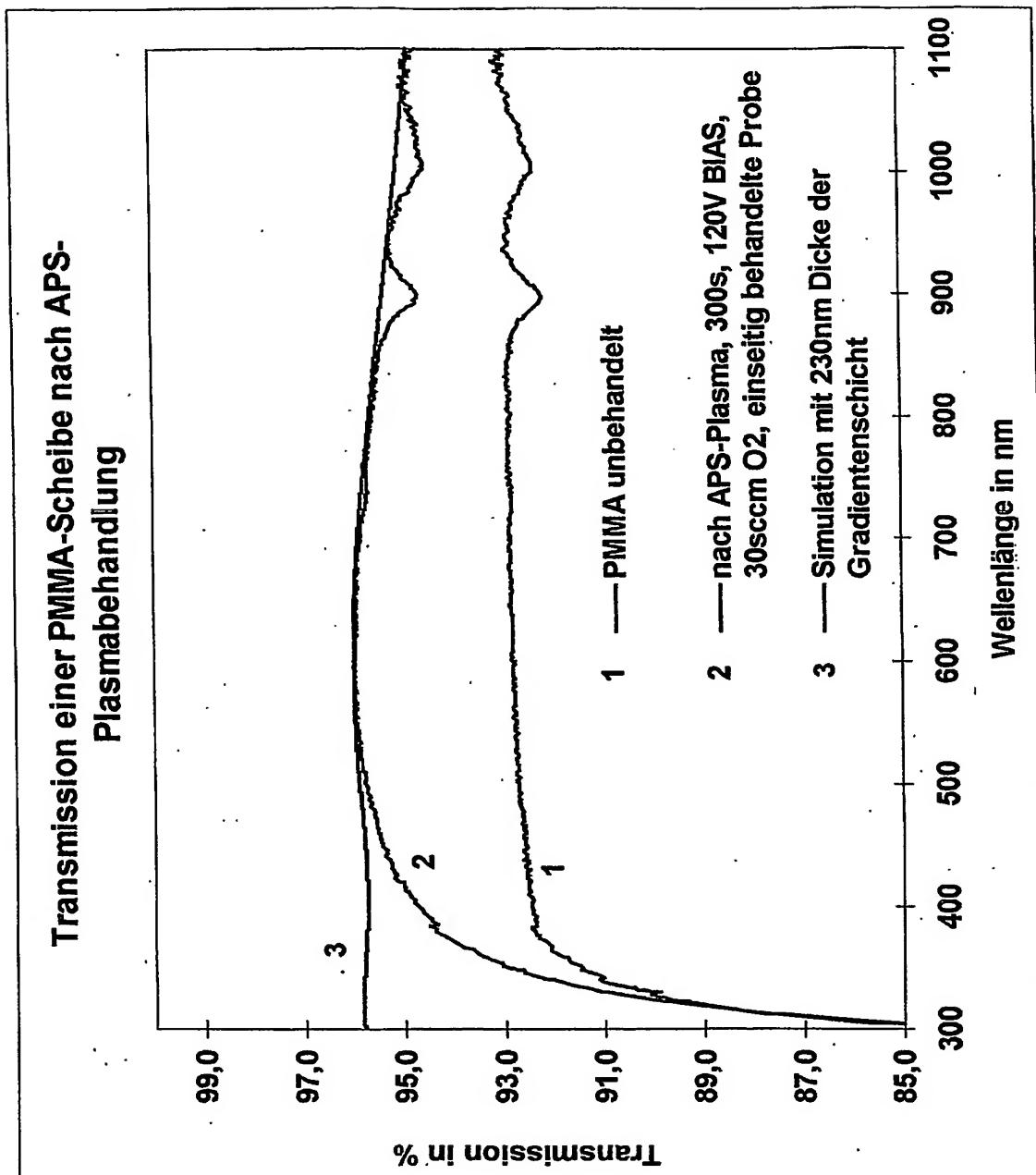


FIG. 2

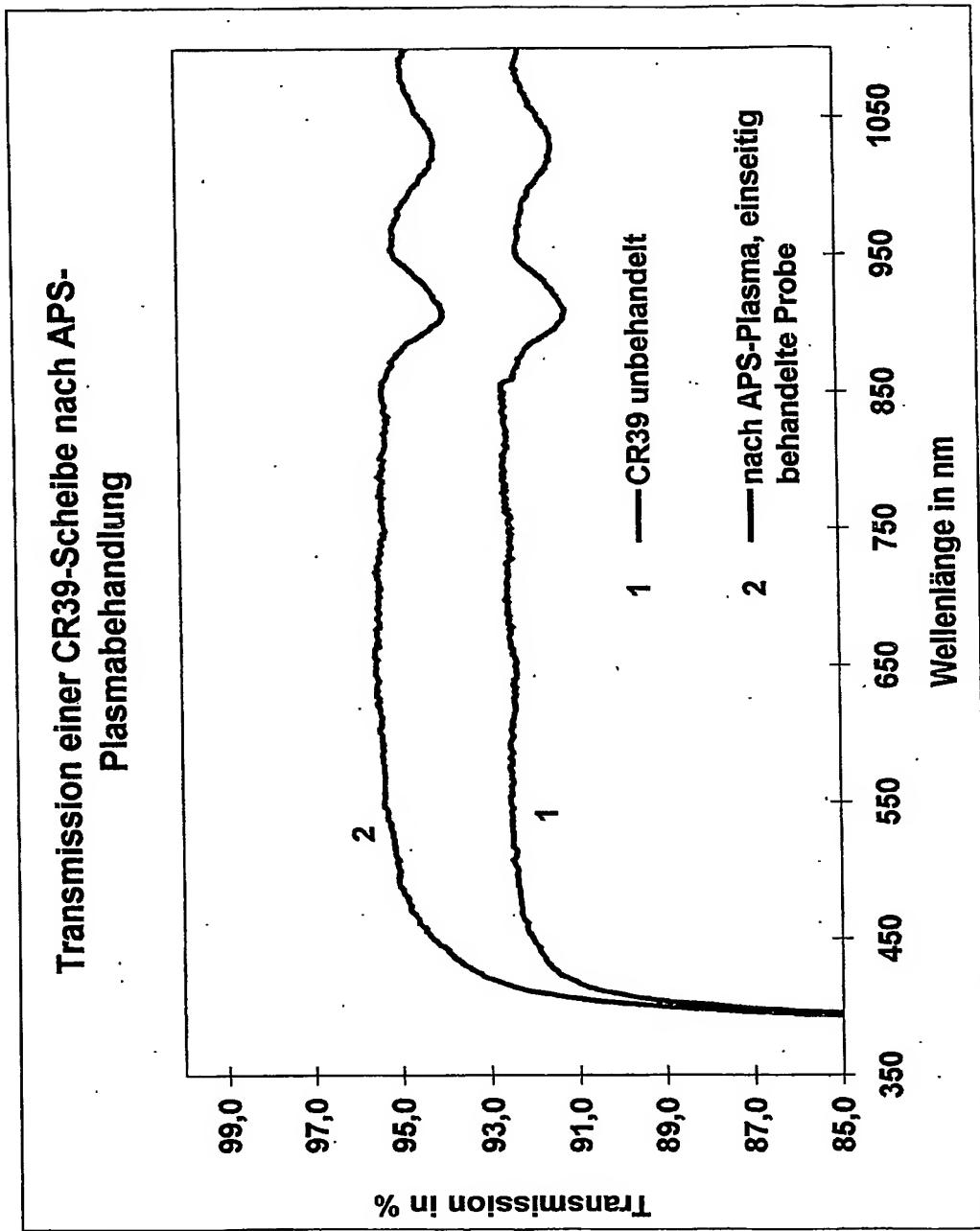


FIG. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08J7/10 C08J3/28 G02B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C08J G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 338 (P-1564), 25 June 1993 (1993-06-25) & JP 05 045503 A (KONICA CORP), 23 February 1993 (1993-02-23) <b>According to the translation available on the JPO-website</b> <b>claims 1,2,4,8 and paragraphs 0024 and 0029 are particularly</b> <b>relevant.</b> <b>abstract</b> ---	1-15
X	DE 199 46 252 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 5 April 2001 (2001-04-05) column 1, line 40,53-58 column 2, line 61 column 3, line 48,49 column 4, line 13 claims 1-4 ---	1-15 ---

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

6 November 2003

13/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Natus, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 93/07583

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 516 (P-1443), 23 October 1992 (1992-10-23) & JP 04 191701 A (AKIFUMI NISHIKAWA; OTHERS: 03), 10 July 1992 (1992-07-10) abstract ----	1-15
A	US 4 374 158 A (TANIGUCHI TAKASHI ET AL) 15 February 1983 (1983-02-15) column 2, line 20-23 claim 1 -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP03/07583

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 05045503	A	23-02-1993	NONE		
DE 19946252	A	05-04-2001	DE	19946252 A1	05-04-2001
			WO	0123916 A1	05-04-2001
			EP	1216426 A1	26-06-2002
JP 04191701	A	10-07-1992	NONE		
US 4374158	A	15-02-1983	JP	1341773 C	14-10-1986
			JP	57047330 A	18-03-1982
			JP	61006089 B	24-02-1986
			JP	1426233 C	25-02-1988
			JP	56084729 A	10-07-1981
			JP	60059250 B	24-12-1985
			DE	3042770 A1	04-06-1981
			FR	2470977 A1	12-06-1981
			GB	2064987 A ,B	24-06-1981

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/07583

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
 IPK 7 C08J7/10 C08J3/28 G02B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08J G02B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 338 (P-1564), 25. Juni 1993 (1993-06-25) & JP 05 045503 A (KONICA CORP), 23. Februar 1993 (1993-02-23) Nach der auf der JPO-Website erhaltlichen Übersetzung sind die Ansprüche 1,2,4,8 und die Absätze 0024 und 0029 besonders relevant. Zusammenfassung ---	1-15
X	DE 199 46 252 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 5. April 2001 (2001-04-05) Spalte 1, Zeile 40, 53-58 Spalte 2, Zeile 61 Spalte 3, Zeile 48, 49 Spalte 4, Zeile 13 Ansprüche 1-4 ---	1-15
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

6. November 2003

13/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Natus, G

## INTERNATIONALER RECHENBERICHT

Internationaler Rechenbericht  
PCT/EP 93/07583

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 516 (P-1443), 23. Oktober 1992 (1992-10-23) & JP 04 191701 A (AKIFUMI NISHIKAWA; OTHERS: 03), 10. Juli 1992 (1992-07-10) Zusammenfassung ---	1-15
A	US 4 374 158 A (TANIGUCHI TAKASHI ET AL) 15. Februar 1983 (1983-02-15) Spalte 2, Zeile 20-23 Anspruch 1 ----	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 88/07583

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 05045503	A	23-02-1993		KEINE		
DE 19946252	A	05-04-2001	DE	19946252 A1	05-04-2001	
			WO	0123916 A1	05-04-2001	
			EP	1216426 A1	26-06-2002	
JP 04191701	A	10-07-1992		KEINE		
US 4374158	A	15-02-1983	JP	1341773 C	14-10-1986	
			JP	57047330 A	18-03-1982	
			JP	61006089 B	24-02-1986	
			JP	1426233 C	25-02-1988	
			JP	56084729 A	10-07-1981	
			JP	60059250 B	24-12-1985	
			DE	3042770 A1	04-06-1981	
			FR	2470977 A1	12-06-1981	
			GB	2064987 A ,B	24-06-1981	